

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 981**

51 Int. Cl.:

C23C 18/20 (2006.01)

C23C 18/24 (2006.01)

C23C 18/30 (2006.01)

C08J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2012 E 12165248 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2657367**

54 Título: **Composición de pre-ataque químico y proceso de ataque químico para sustratos de plástico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2016

73 Titular/es:

**ENTHONE INC. (100.0%)
350 Frontage Road
West Haven, Connecticut 06516, US**

72 Inventor/es:

**ZIEGERT, CHRISTIN y
RIETMANN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 556 981 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de pre-ataque químico y proceso de ataque químico para sustratos de plástico

5 La presente invención se refiere a una composición de pre-ataque químico para el tratamiento de sustratos no conductores en un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal sobre la superficie de sustrato. Más concretamente, la invención se refiere a una composición de pre-ataque químico acuosa para un sustrato de plástico, como por ejemplo un acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), un policarbonato (PC), polieterimida (PEI), o una mezcla de un acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y un policarbonato (PC). La invención se refiere
10 adicionalmente a un proceso de ataque químico de una superficie de sustrato no conductor antes de una etapa de recubrimiento con metal.

El revestimiento de superficies de sustrato no conductor, como por ejemplo superficies de plástico, con un revestimiento de metal es una práctica que se usa de forma diversa para influir en las propiedades superficiales de
15 los sustratos. Las superficies no conductoras se revisten con frecuencia con capas de metal adecuadas o bien por razones técnicas o bien por razones decorativas. Por ejemplo, la metalización, es decir, el revestimiento de una superficie con una capa de metal, de una superficie no conductora para volver tales superficies eléctricamente conductoras se usa ampliamente en el campo de la fabricación de circuitos integrados, placas de circuito impreso, u otros componentes eléctricos o electrónicos. Además, se revisten superficies de sustrato por razones decorativas
20 con una capa de metal que tiene unas características ópticas o hápticas correspondientes. En especial en el campo de la automoción, están ampliamente difundidas las superficies de plástico metalizadas de forma decorativa. En el dominio de la ingeniería eléctrica y electrónica, se depositan estructuras conductoras por ejemplo sobre paneles de plástico para elaborar circuitos integrados por medio de procesos de deposición de metal adecuados. Para la durabilidad de las capas de metal que se depositan sobre las superficies de sustrato de plástico, es determinante que las mismas exhiban una adhesión suficiente sobre la superficie de sustrato. Para proporcionar una fuerza adhesiva de ED 40284/UAM : UA correspondiente, es una práctica común en la técnica del recubrimiento con metal el someter a aumento de rugosidad las superficies relevantes de un sustrato de plástico antes de una deposición de metal. Para este fin, se conocen del estado de la técnica diferentes procesos. En el estado de la técnica también se
25 hace referencia a tales procesos como ataque químico o decapado de la superficie. Los procesos de ataque químico que se conocen de la técnica son tanto procesos sin cromo (VI) como procesos que contienen cromo (VI). Ambos tipos de procesos se basan en una descomposición oxidativa de restos de la superficie de plástico, como por ejemplo restos de butadieno en un material de plástico de ABS o de mezcla de ABS, por lo cual se forman cavernas sobre la superficie. Estas cavernas funcionan como una fijación a un revestimiento de metal depositado subsiguiente.

35 Por ejemplo, el documento WO2005094394 divulga un proceso para preparar un sustrato no conductor para una metalización subsiguiente. En el presente caso, una superficie de plástico se somete a ataque químico con una solución de ataque químico que comprende un permanganato y un ácido mineral.

40 El documento US 7.025.867 divulga el tratamiento de una superficie de plástico con una solución de permanganato ácido antes de una metalización electrolítica directa de una superficie de sustrato eléctricamente no conductor.

La patente de Alemania DE 197 40 431 C1 divulga una etapa de ataque químico en la metalización de un área superficial eléctricamente no conductora en la que la superficie de sustrato se trata con una solución de ataque
45 químico ácida que contiene un peróxido de hidrógeno. El ácido en la solución ácida puede ser ácido fosfórico.

La solicitud de patente de Alemania DE 100 54 544 divulga un proceso de ataque químico para las superficies de sustrato de plástico por medio de una solución que contiene iones cromato. La mezcla contiene trióxido de cromo y ácido sulfúrico concentrado.

50 La patente europea EP 1 785 507 divulga un método de ataque químico para una superficie de sustrato no conductor en el que se usa una solución de ataque químico que contiene un halogenuro o nitrato del grupo que consiste en Na, Mg, Al, Si, Sc, Ti, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn y un compuesto de coordinación soluble de la fórmula general $M^1(HF_2)$.

55 El documento WO2009/023628 divulga una solución de ataque químico para el pretratamiento superficial de una superficie de plástico en la preparación de una metalización subsiguiente, comprendiendo la solución una fuente de iones Mn (VIII) y un ácido inorgánico, en la que la solución de decapado está sustancialmente libre de iones cromo (VI), iones alcalinos e iones alcalinotérreos.

60 En el documento US 5332465 se divulga un proceso que se emplea en la sensibilización de superficies de plástico antes de un ataque químico, sensibilización que potencia la cobertura y la adhesividad de la placa subsiguiente. La composición y el proceso que se proponen usan Limoneno, soluciones de Limoneno y emulsiones de Limoneno para el sensibilizador.

65 El documento US 5271773 A divulga una composición y un proceso para limpiar artículos contaminados con

contaminantes insolubles en agua. El proceso prevé el reciclaje de componentes en el sistema. La solución de lavado limpia de forma eficaz los contaminantes insolubles en agua y, tras la sedimentación, libera rápidamente de la solución de lavado los contaminantes.

- 5 El documento US 4006269 divulga un método para sensibilizar un sustrato de material no conductor para la deposición sobre el mismo de una película conductora de cobre o níquel que comprende las etapas de aplicar al sustrato una sustancia que puede extraer de forma fotoquímica un átomo de hidrógeno a partir de un donador de hidrógeno en presencia de un disolvente adecuado, y sumergir subsiguientemente el sustrato sensibilizado en una solución que contiene determinados iones de metal tales como cobre, níquel o plata, y exponer de forma simultánea el sustrato sensibilizado a la radiación a partir de una fuente de luz ultravioleta.

15 Tal como se puede ver a partir de lo anterior, se conocen del estado de la técnica diferentes enfoques para someter a ataque químico una superficie no conductora antes de una metalización. No obstante, los compuestos de cromo (VI) se encuentran bajo sospecha de ser posibles carcinógenos de tal modo que la manipulación de esos compuestos es objeto de normativas gubernamentales de ecologismo y, en general, no puede descartarse una prohibición del uso comercial de tales compuestos. Las soluciones de ataque químico ácidas sin cromo basadas en permanganato muestran una rápida autorreactividad y descomposición. Esto da como resultado un tiempo de vida relativamente corto de tales soluciones de ataque químico. Las soluciones de ataque químico de manganeso alcalino tienen una estabilidad razonable y son respetuosas con el medio ambiente, no obstante, la capacidad de ataque químico en especial sobre sustratos de plástico, como por ejemplo ABS, PC, PEI o mezclas de ABS/PC, no es muy fuerte de tal modo que son necesarios unos tiempos relativos de tratamiento prolongados.

25 Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar una composición para potenciar el ataque químico de superficies de sustrato de plástico no conductor en un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal. Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso potenciado para someter a ataque químico una superficie de sustrato de plástico no conductor en un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal.

30 Con respecto a la solución, el objetivo de la invención se consigue mediante una composición de pre-ataque químico de acuerdo con la reivindicación 1.

35 Por lo tanto, se proporciona una composición de pre-ataque químico acuosa para el tratamiento de sustratos no conductores en un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal sobre una superficie de sustrato, en la que la composición de pre-ataque químico contiene por lo menos un disolvente soluble en agua, en la que la composición contiene por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en terpenos y fenilpropanoides, isovainillina y vainillina caracterizada por que la composición contiene adicionalmente por lo menos un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en éster dimetilico del ácido 2-metilpentanodioico, isopentil diol, 6,6-dimetil biciclo-(3,1,1)-2-hepteno-2-etanol y etilacetoacetato.

40 De manera sorprendente, se halló que una composición de pre-ataque químico que comprende un disolvente soluble en agua y un terpeno y/o un fenilpropanoide y/o vainillina y/o isovainillina es capaz de hinchar una superficie de sustrato de sustrato de plástico no conductor, en especial de un sustrato que se fabrica a partir de ABS, PC, PEI y/o una mezcla de ABS/PC. Se halló que, debido al hinchamiento de la superficie de sustrato, una solución de ataque químico aplicada subsiguientemente muestra una capacidad de ataque químico aumentada. Esto posibilita el uso de unas soluciones de ataque químico menos agresivas y más respetuosas con el medio ambiente, como por ejemplo soluciones de ataque químico de manganeso alcalino. Por otro lado, cuando se usan soluciones de ataque químico comúnmente conocidas, como por ejemplo soluciones de ataque químico de ácido crómico o soluciones de ataque químico de manganeso ácido, el tiempo de tratamiento para lograr un resultado de ataque químico apropiado, es decir, una superficie sometida a aumento de rugosidad apropiada, se puede reducir de forma significativa. Mediante tal reducción del tiempo de tratamiento, se puede aumentar la eficiencia global del proceso de recubrimiento.

55 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición de pre-ataque químico acuosa contiene un disolvente que está seleccionado de entre el grupo que consiste en glicoles y sus derivados, por ejemplo dipropilen glicol, dietilen glicol monobutil éter, dietilen glicol, etilen glicol, etilen glicol dimetil éter, trietilen glicol, dietilen glicol dimetil éter (diglima), trietilen glicol dimetil éter (triglima), tetraetilen glicol dimetil éter (tatráglima), dipropilen glicol dimetil éter (proglima), polietilen glicol dimetil éter (poliglima), también varios disolventes como alcoholes solubles, éteres, ésteres, por ejemplo isopentil diol, 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol o su acetato, butiro-1.4-lactona, 1.3-dioxaciclopentano, 4-metil-1.3-dioxaciclopentano o una mezcla de estos. Se halló que, en combinación con el un terpeno y/o un fenilpropanoide, tales disolventes son especialmente capaces de proporcionar una composición de pre-ataque químico acuosa que es capaz de hinchar la superficie de un sustrato de plástico no conductor, como por ejemplo un sustrato que se fabrica a partir de ABS, PC, PEI o una mezcla de ABS/PC, de una forma tal que, en una etapa de ataque químico subsiguiente se puede lograr una superficie sometida a aumento de rugosidad de forma eficiente, lo que potencia la adhesión de la capa de metal depositada subsiguiente.

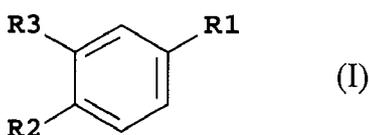
65 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el terpeno es por lo menos un compuesto seleccionado de

entre el grupo que consiste en monoterpenos acíclicos, terpenos monocíclicos, monoterpenos bicíclicos, sesquiterpenos, diterpenos y triterpenos. De manera sorprendente, se halló que tales compuestos son bastante adecuados para aumentar el hinchamiento de una superficie de sustrato de plástico antes de una etapa de ataque químico. En especial, en donde el terpeno sea por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que

5 consiste en citral, mirceno, geraniol, citronelal, citronelol, 1,8-cineol, carvona, felandreno, α -pineno, β -pineno, limoneno, canfeno, 3-careno, terpinoleno, acetato de bornilo, mentol, mentona, citronelol, nerol, linalool, farnesol, rodinol, sabineno, borneol, isoborneol, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, δ -terpineol, trans-verbenol, cis-verbenol, ácido isovalérico y ácido giberélico, se halló que la composición de pre-ataque químico tiene una buena actividad de hinchamiento sobre superficies de sustrato de plástico no conductor, como por ejemplo sustratos que se fabrican a

10 partir de ABS, PC, PEI o una mezcla de ABS/PC.

Además, de acuerdo con otra realización de la invención, el fenilpropanoide tiene una estructura de acuerdo con la fórmula general I



en la que $R1 = C_3H_5, C_3H_3O$, o C_3H_5O , $R2 = H, OCH_3, OH$, y $R3 = H, OH, OCH_3, COOCH_3$, en la que por lo menos $R1$ difiere con respecto a $R2$ o $R3$, o $R2$ y $R3$.

Se halló que también tales estructuras fenilpropanoides tal como se representa en la fórmula general I son capaces de lograr un hinchamiento apropiado de una superficie de plástico antes de un ataque químico de dicha superficie.

No obstante, sin tener por objeto quedar ligado a teoría alguna, se cree que las subestructuras de isopreno que están comprendidas tanto en los terpenos como en los fenilpropanoides son responsables de la capacidad de hinchamiento de los compuestos y de las composiciones de pre-ataque químico globales de acuerdo con la invención. Es un efecto secundario preferido que la mayor parte de estos terpenos y los fenilpropanoides tengan un olor delicioso lo que hace la manipulación de la composición bastante agradable.

Preferiblemente, los fenilpropanoides que se van a usar en la composición de pre-ataque químico de acuerdo con la invención están seleccionados de entre el grupo que consiste en anetol, estragol, eugenol, isoeugenol, metil eugenol, cinamaldehído, ácido cinámico, alcohol coniferílico, safrol, apiol y dilapiol, o una combinación de estos.

De acuerdo con una realización de la invención, se usa una combinación de por lo menos algunos de los terpenos y/o fenilpropanoides y/o vainillina y/o isovainillina que se han mencionado en lo que antecede, en la que la selección de los terpenos y/o fenilpropanoides se realiza sobre la base de sus olores con el fin de proporcionar una composición de pre-ataque químico que tiene un olor percibido comúnmente placentero. Al hacer esto, la composición de pre-ataque químico, cuando se usa con una composición de ataque químico y/o la composición de recubrimiento en un taller común, será capaz de compensar y/o enmascarar los olores desagradables que provengan de las otras composiciones que se usen. Esto contribuye a un entorno laboral agradable.

De acuerdo con una realización de la invención, el disolvente soluble en agua está comprendido en la composición en una concentración dentro del intervalo de entre un 5 % en vol. y un 50 % en vol., preferiblemente entre un 10 % en vol. y un 40 % en vol., lo más preferida entre un 20 % en vol. y un 40 % en vol. Se halló que tales concentraciones son especialmente adecuadas para proporcionar una solución de pre-ataque químico que tiene una buena actividad de hinchamiento sobre sustratos no conductores, como por ejemplo sustratos que se fabrican a partir de ABS, PC, PEI y mezclas de ABS/PC.

En otra realización, los terpenos y/o fenilpropanoides están comprendidos en una composición de pre-ataque químico en una concentración de por lo menos 0,005 mol/l, preferiblemente en una concentración dentro del intervalo entre 0,005 mol/l y 1,0 mol/l, más preferida en una concentración dentro del intervalo entre 0,01 mol/l y 0,8 mol/l, incluso más preferida en una concentración dentro del intervalo entre 0,02 mol/l y 0,5 mol/l, lo más preferida en una concentración dentro del intervalo entre 0,03 mol/l y 0,3 mol/l.

De acuerdo con otra realización de la invención, la composición contiene adicionalmente por lo menos un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en éster dimetílico del ácido 2-metilpentanodioico, isopentil diol, 6,6-dimetil biciclo-(3,1,1)-2-hepteno-2-etanol y etilacetato. Se halló que la adición de por lo menos uno de estos disolventes aumenta adicionalmente la actividad de hinchamiento de la composición de pre-ataque químico, de tal modo que el tiempo de tratamiento se puede reducir. Dichos disolventes adicionalmente pueden estar comprendidos en la composición de pre-ataque químico de la invención en una concentración global dentro del intervalo de entre 5 ml/l y 250 ml/l, preferiblemente, entre 8 ml/l y 200 ml/l, lo más preferida entre 10 ml/l y 180 ml/l.

Adicionalmente, de acuerdo con una realización de la invención, la composición de pre-ataque químico puede

contener por lo menos un ácido del grupo que consiste en ácido mineral, ácido sulfónico, ácido metanosulfónico, ácido carboxílico, y sales de los ácidos que se han mencionado en lo que antecede. Se halló que, mediante la adición de un ácido del grupo que se ha mencionado en lo que antecede a la composición de pre-ataque químico, se aumenta la actividad de hinchamiento de la composición. Dicho ácido puede estar comprendido en la composición de pre-ataque químico en una concentración dentro del intervalo de entre 1 ml/l y 100 ml/l, preferiblemente entre 3 ml/l y 50 ml/l, lo más preferida entre 5 ml/l y 20 ml/l.

El valor de pH de la composición de pre-ataque químico de acuerdo con la invención puede variar en un intervalo de entre pH 2 y pH 10. De manera sorprendente, se halló que la composición de pre-ataque químico de la invención se puede ajustar de forma eficiente a un valor de pH alcalino así como un valor de pH ácido. Cuando se ajusta a un valor de pH alcalino, se prefiere un valor de pH en el intervalo de pH 8 a 10 para las composiciones de pre-ataque químico de la invención. Se puede lograr el ajuste mediante la adición de hidróxidos alcalinos y/o hidróxidos alcalinotérreos, como por ejemplo NaOH, KOH, Mg(OH)₂ o Ca(OH)₂. Cuando se ajusta a un valor de pH ácido, se prefiere un valor de pH en el intervalo de pH 2 a pH 5. Se puede lograr el ajuste mediante la adición de un ácido apropiado, como por ejemplo un ácido mineral como HCl, H₃PO₄, o un ácido carboxílico como por ejemplo ácido metanosulfónico o similares. La composición de pre-ataque químico de la invención también se puede operar a un valor de pH casi neutro, preferiblemente en un intervalo de entre pH 5 y pH 8.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para someter a ataque químico una superficie de sustrato de plástico antes de un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal sobre la superficie de sustrato, comprendiendo el proceso las etapas de

- a) poner en contacto la superficie de sustrato con una composición de pre-ataque químico acuosa de acuerdo con la invención;
- b) poner en contacto la superficie sometida a pre-ataque químico con una composición de ataque químico alcalina o ácida.

Poner en contacto, dentro del significado de la invención, se debería entender como sumergir el sustrato en la composición de pre-ataque químico, pulverizar dicha composición sobre dicho sustrato o cualquier otra forma apropiada de posibilitar que la composición de pre-ataque químico entre en contacto con la superficie para hinchar la misma.

De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, el sustrato de plástico que se va a metalizar se fabrica a partir de un acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), un policarbonato (PC), polieterimida (PEI), o una mezcla de un acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y un policarbonato (PC).

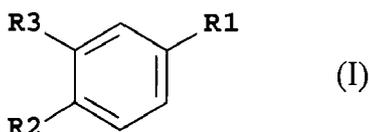
En otra realización del proceso de la invención, la superficie de sustrato se pone en contacto con la composición de pre-ataque químico durante un tiempo entre 10 s y 10 min., preferiblemente entre 20 s y 5 min., lo más preferido entre 30 s y 3 min. Se halló que, incluso con un tiempo de puesta en contacto muy corto, como por ejemplo entre 10 s y 1 min., la superficie de plástico se hincha lo bastante para potenciar la etapa de ataque químico subsiguiente.

De acuerdo con otra realización de la invención, el sustrato de plástico se pone en contacto con la composición de pre-ataque químico a una temperatura dentro del intervalo de entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente entre 25 °C y 90 °C, lo más preferida entre 30 °C y 80 °C.

El proceso de acuerdo con la invención puede incorporar adicionalmente una etapa de enjuagado entre la etapa de pre-ataque químico y la etapa de ataque químico para evitar la contaminación de la composición de ataque químico con la composición de pre-ataque químico.

La composición de ataque químico que se usa en la etapa de ataque químico del proceso de la invención puede ser por lo menos una composición del grupo que consiste en un agente de ataque químico de cromo - ácido sulfúrico, un agente de ataque químico de manganeso - ácido sulfúrico, un agente de ataque químico de manganeso ácido y un agente de ataque químico de manganeso alcalino. De manera sorprendente, se halló que la composición de pre-ataque químico de acuerdo con la invención se puede usar en combinación con agentes de ataque químico comúnmente conocidos, también basados en soluciones ácidas así como soluciones alcalinas. Por lo tanto, la composición de pre-ataque químico de la invención se puede integrar de forma ventajosa en procesos de recubrimiento de plástico conocidos sin modificación importante alguna del equipo de recubrimiento simplemente mediante la adición de un depósito de prerrecubrimiento adicional. La integración del pre-ataque químico de la invención en procesos de recubrimiento conocidos potencia la productividad del proceso de recubrimiento global debido a un tiempo de ataque químico reducido, a la vez que se potencia, al mismo tiempo, la adhesión de la capa de metal a la superficie de sustrato.

Aún en otro aspecto, la invención se refiere al uso de un terpeno y/o un fenilpropanoide como un agente de hinchamiento en un proceso de deposición de una capa de metal sobre una superficie de sustrato no conductor. En una realización preferida, la invención se refiere al uso de un fenilpropanoide que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula general I



5 en la que R1 = C₃H₅, C₃H₃O, o C₃H₅O, R2 = H, OCH₃, OH, y R3 = H, OH, OCH₃, COOCH₃, en la que por lo menos R1 difiere con respecto a R2 o R3, o R2 y R3 como un agente de hinchamiento en un proceso de deposición de metal sobre una superficie de sustrato de plástico, como por ejemplo la superficie de un sustrato que se fabrica a partir de ABS, PC, PEI, o una mezcla que comprende por lo menos uno de los plásticos que se han mencionado en lo que antecede.

10 En otra realización, la invención se refiere al uso de un compuesto del grupo que consiste en anetol, estragol, eugenol, isoeugenol, vainillina, isovainillina, metil eugenol, cinamaldehído, ácido cinámico, alcohol coniferílico, safrol, apiol, dilapiol, citral, mirceno, geraniol, citronelal, citronelol, 1,8-cineol, carvona, felandreno, α-pineno, β-pineno, limoneno, canfeno, 3-careno, terpinoleno, acetato de bornilo, mentol, mentona, citronelol, nerol, linalool, farnesol, rodinol, sabineno, borneol, isoborneol, α-terpineol, β-terpineol, γ-terpineol, δ-terpineol, trans-verbenol, cis-verbenol, ácido isovalérico y ácido giberélico o una mezcla de estos como un agente de hinchamiento en un proceso de deposición de metal sobre una superficie de sustrato de plástico.

20 En otra realización, la invención se refiere al uso de un terpeno y/o un fenilpropanoide como un agente de hinchamiento en un proceso de deposición de una capa de metal sobre una superficie de sustrato no conductor en combinación con un disolvente soluble en agua. Preferiblemente, el disolvente está seleccionado de entre el grupo que consiste en glicoles y sus derivados, por ejemplo dipropilen glicol (DPG), dietilen glicol monobutil éter (DEG-MBE), dietilen glicol, etilen glicol, etilen glicol dimetil éter, trietilen glicol, dietilen glicol dimetil éter (diglima), trietilen glicol dimetil éter (triglisma), tetraetilen glicol dimetil éter (tatraglima), dipropilen glicol dimetil éter (proglisma), polietilen glicol dimetil éter (poliglisma), también varios disolventes como alcoholes solubles, éteres, ésteres, por ejemplo isopentil diol (IPD), 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol (MMB) o su acetato (MMB-Ac), butiro-1.4-lactona, 1.3-dioxaciclopentano, 4-metil-1.3-dioxaciclopentano o una mezcla de estos.

La invención se explica en lo siguiente en términos de ejemplos.

Ejemplos de composiciones de pre-ataque químico

30

Tabla 1

Ejemplo n.º	Disolvente	Terpeno / fenilpropanoide / vainillina	Aditivo	Ácido/Hidróxido
1	DPG, 400 ml/l + DEG-MBE, 30 ml/l	Citral, 10 ml/l	éster dimetílico del ácido 2-metilpentanodioico, 20 ml/l	
2	DEG-MBE 300 ml/l	Cineol, 10 ml/l	éster dimetílico del ácido 2-metilpentanodioico, 20 ml/l	
3	DPG, 100 ml/l	Eugenol, 5 ml/l	éster dimetílico del ácido 2-metilpentanodioico, 20 ml/l	
4	DPG, 250 ml/l	Limoneno, 20 ml/l		
5	DEG-MBE 300 ml/l	Citronelol, 30 ml/l	Etilacetoacetato, 80 ml/l	
6	DPG, 440 ml/l + DEG-MBE, 30 ml/l	Carvona, 10 ml/l		
7	DPG, 430 ml/l + DEG-MBE, 30 ml/l + MMB-Ac, 5 ml/l + IPD, 30 ml/l	Citral, 10 ml/l		
8	DPG, 20 ml/l	Ácido isovalérico, 10 g/l	éster dimetílico del ácido 2-metilpentanodioico, 20 ml/l	
9	IPD, 400 ml/l	Eugenol, 10 ml/l		
10	DEG-MBE, 250 ml/l	Cineol, 10 ml/l		
11	DPG, 460 ml/l	Felandreno, 10 ml/l		
12	DPG, 250 ml/l	Prenol, 10 ml/l		

13	DEG-MBE, 250 ml/l + DPG, 250 ml/l	Linalool, 10 ml/l		
14	DEG-MBE, 250 ml/l + DPG, 250 ml/l	ácido giberélico (giberelina A3), 10 ml/l		
15	DPG, 250 ml/l	Eugenol, 10 ml/l	6,6-dimétil biciclo-(3,1,1)-2-hepteno-2-etanol, 20 ml/l	Ácido sulfúrico, 10 ml/l
16	DEG-MBE 300 ml/l + IPD, 15 ml/l	Estragol, 15 ml/l		Ácido fosfórico, 5 ml/l
17	DPG, 100 ml/l	Vainillina, 20 ml/l		Hidróxido de potasio, 250 g/l
18	DPG, 250 ml/l	Limoneno, 20 ml/l	Etilacetoacetato, 100 ml/l	Ácido metanosulfónico, 25 ml/l

En la tabla 1 se enumeran composiciones de pre-ataque químico a modo de ejemplo. Los ingredientes enumerados se diluyen mediante la adición de agua desionizada para proporcionar 1000 ml de composición de pre-ataque químico.

5

Ejemplos de procesos de pre-ataque químico

Tabla 2

Ejemplo n.º	composición de pre-ataque químico	Sustrato	Temp.	Tiempo de puesta en contacto
20	véase tab. 1 n.º 1	ABS	60 °C	1 min.
21	véase tab. 1 n.º 2	PC-ABS	60 °C	2 min.
22	véase tab. 1 n.º 3	PEI (30 % de fibras de vidrio)	35 °C	0,5 min.

En la tabla 2 se enumeran procesos de pre-ataque químico a modo de ejemplo.

10 Ejemplos de procesos de ataque químico incluyendo etapa de pre-ataque químico de la invención

Tabla 3

Ejemplo n.º	pre-ataque químico	Ataque químico	Temp.	Tiempo de puesta en contacto
23	véase tab. 2 n.º 20	ácido crómico/ácido sulfúrico	67 °C	10 min.
24	véase tab. 2 n.º 20	permanganato ácido	50 °C	10 min.
25	véase tab. 2 n.º 20	permanganato alcalino	65 °C	10 min.

15 Los sustratos que se sometieron a pre-ataque químico de acuerdo con los procesos enumerados en la tabla 2 se sometieron a ataque químico subsiguientemente tal como se enumera en la tabla 3. El agente de ataque químico de ácido crómico/ácido sulfúrico tal como se usa en el n.º 23 contiene 380 g/l de ácido crómico y 400 g/l de ácido sulfúrico conc.

20 El agente de ataque químico de permanganato ácido tal como se usa en el n.º 24 consiste en 12,5 g/l de manganeso, 300 g/l de MSA, 780 g/l de ácido sulfúrico y 73 g/l de ácido fosfórico. El agente de ataque químico de permanganato alcalino tal como se usa en el n.º 25 consiste en 15 g/l de permanganato de potasio y 40 g/l de hidróxido de sodio.

Ejemplo de procesos de recubrimiento global

25

Tabla 4

Sustratos: ABS, PC-ABS	Tratamiento		Condición de tratamiento	
	Componente	Contenido	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
Agente de pre-ataque químico	Eugenol DPG	10 ml/l 250 ml/l	60	0,5
Enjuagado	Agua			

ES 2 556 981 T3

Agente de ataque químico de permanganato alcalino	Permanganato de potasio Hidróxido de sodio	15 g/l 40 g/l	65	10
Neutralizador 1	Ácido oxálico Ácido ascórbico	5 g/l 10 g/l	30	4
Neutralizador 2 (Acondicionador)	Trietanol amina	10 g/l	35	2
Enjuagado	Agua			
Activador UDIQUE PD plus	Estabilizador UDIQUE DP-310 Activador UDIQUE DP-320 Ácido clorhídrico	100 ml/l 20 ml/l 275 ml/l	45	4
Enjuagado	Agua			
Conductor UDIQUE DP plus	Conductor UDIQUE DP-410-A Conductor UDIQUE DP-420-B	100 ml/l 200 ml/l	55	4
Enjuagado	Agua			
Cuprostar 1560	CuSO ₄ * H ₂ O Ácido sulfúrico Ácido clorhídrico APORTE Cuprostar 1560 VEHÍCULO Cuprostar 1560 NIVELADOR Cuprostar 1560 AGENTE HUMECTANTE Cuprostar 1560	215 g/l 35 ml/l 0,25 ml/l 6 ml/l 0,5 ml/l 0,4 ml/l 0,5 ml/l	25	50

Las composiciones UDIQUE y las composiciones Cuprostar tal como se menciona en la tabla 4 son facilitadas comercialmente por Enthone Inc., West Haven, Connecticut, EE. UU.

Resultados de prueba de adherencia

Tabla 5

Agente de ataque químico	Ácido crómico - sulfúrico	Permanganato ácido	Permanganato alcalino
ABS	0,59 N/mm	0,57 N/mm	0,68 N/mm
PC-ABS	0,70 N/mm	0,68 N/mm	0,70 N/mm

5 Los sustratos que se mencionan en la tabla 5 se trataron de acuerdo con el procedimiento global tal como se divulga en la tabla 4. Las pruebas de adherencia se realizaron de acuerdo con la norma DIN 53494 (1984).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de pre-ataque químico acuosa para el tratamiento de sustratos no conductores en un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal sobre una superficie de sustrato, en donde la composición de pre-ataque químico contiene por lo menos un disolvente soluble en agua, en donde la composición contiene por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en terpenos, fenilpropanoides, isovainillina y vainillina **caracterizada por que** la composición contiene adicionalmente por lo menos un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en éster dimetílico del ácido 2-metilpentanodioico, isopentil diol, 6,6-dimetil biciclo-(3,1,1)-2-hepteno-2-etanol y etilacetato.
2. La composición de pre-ataque químico acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente está seleccionado de entre el grupo que consiste en glicoles y sus derivados, por ejemplo dipropileno glicol, dietileno glicol monobutil éter, dietileno glicol, etileno glicol, etileno glicol dimetil éter, trietileno glicol, dietileno glicol dimetil éter (diglima), trietileno glicol dimetil éter (triglima), tetraetileno glicol dimetil éter (tatraglima), dipropileno glicol dimetil éter (proglima), polietileno glicol dimetil éter (poliglima), también varios disolventes tales como alcoholes solubles, éteres, ésteres, por ejemplo isopentil diol, 3-metoxi-3-metilbutan-1-ol o su acetato, butiro-1,4-lactona, 1,3-dioxaciclopentano, 4-metil-1,3-dioxaciclopentano o una mezcla de estos.
3. La composición de pre-ataque químico acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el terpeno es por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en monoterpenos acíclicos, terpenos monocíclicos, monoterpenos bicíclicos, sesquiterpenos, diterpenos y triterpenos.
4. La composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el fenilpropanoide es por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en anetol, estragol, eugenol, isoeugenol, metil eugenol, cinamaldehído, ácido cinámico, alcohol coniferílico, safrol, apíol y dilapíol.
5. La composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el terpeno es por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en citral, mirceno, geraniol, citronelal, citronelol, 1,8-cineol, carvona, felandreno, α -pineno, β -pineno, limoneno, canfeno, 3-careno, terpinoleno, acetato de bornilo, mentol, mentona, citronelol, nerol, linalool, farnesol, rodinol, sabineno, borneol, isoborneol, α -terpineol, β -terpineol, γ -terpineol, δ -terpineol, trans-verbenol, cis-verbenol, ácido isovalérico y ácido giberélico.
6. La composición acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en terpenos y fenilpropanoides está comprendido en la composición en una concentración de por lo menos 0,005 mol/l, preferiblemente en una concentración dentro del intervalo entre 0,005 mol/l y 1,0 mol/l, más preferiblemente en una concentración dentro del intervalo entre 0,01 mol/l y 0,8 mol/l, incluso más preferiblemente en una concentración dentro del intervalo entre 0,02 mol/l y 0,5 mol/l, lo más preferente en una concentración dentro del intervalo entre 0,03 mol/l y 0,3 mol/l.
7. La composición acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente soluble en agua está comprendido en la composición en una concentración dentro del intervalo de entre un 5 % en vol. y un 50 % en vol., preferiblemente entre un 10 % en vol. y un 40 % en vol., lo más preferiblemente entre un 20 % en vol. y un 40 % en vol.
8. La composición acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición contiene por lo menos un ácido del grupo que consiste en ácido mineral, ácido sulfónico, ácido metanosulfónico, ácido carboxílico y sales de los ácidos que se han mencionado anteriormente.
9. Un proceso para someter a ataque químico una superficie de sustrato de plástico antes de un proceso de recubrimiento para la deposición de una capa de metal sobre la superficie de sustrato, comprendiendo el proceso las etapas de
- poner en contacto la superficie de sustrato con una composición de pre-ataque químico acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8;
 - poner en contacto la superficie sometida a pre-ataque químico con una composición de ataque químico alcalina o ácida.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el sustrato de plástico se fabrica a partir de un acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), un policarbonato (PC), una polieterimida (PEI) o una mezcla de un acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y un policarbonato (PC).
11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, en el que la superficie de sustrato se pone en contacto con la composición de pre-ataque químico durante un tiempo entre 10 s y 10 min., preferiblemente entre 20 s y 5 min., lo más preferiblemente entre 30 s y 3 min.
12. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el sustrato de plástico se pone en

contacto con la composición de pre-ataque químico a una temperatura dentro del intervalo de entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente entre 25 °C y 90 °C, lo más preferiblemente entre 30 °C y 80 °C.

- 5 13. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la composición de ataque químico es por lo menos una composición del grupo que consiste en un agente de ataque químico de cromo y ácido sulfúrico, un agente de ataque químico de manganeso y ácido sulfúrico, un agente de ataque químico de manganeso ácido y un agente de ataque químico de manganeso alcalino.
- 10 14. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que en la etapa b) la superficie sometida a pre-ataque químico se pone en contacto con una solución de ataque químico de manganeso alcalino que contiene permanganato de potasio en una concentración dentro del intervalo de entre 2 g/l y 150 g/l, preferiblemente entre 5 g/l y 100 g/l, lo más preferiblemente entre 7,5 g/l y 80 g/l, teniendo dicha solución de ataque químico un valor de pH de \geq pH 10, preferiblemente \geq pH 11, lo más preferiblemente \geq pH 12.